



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**  
⑩ **DE 198 53 105 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 L 69/00**  
C 08 L 67/02  
C 08 K 5/49

⑳ Aktenzeichen: 198 53 105.2  
㉔ Anmeldetag: 18. 11. 1998  
㉕ Offenlegungstag: 25. 5. 2000

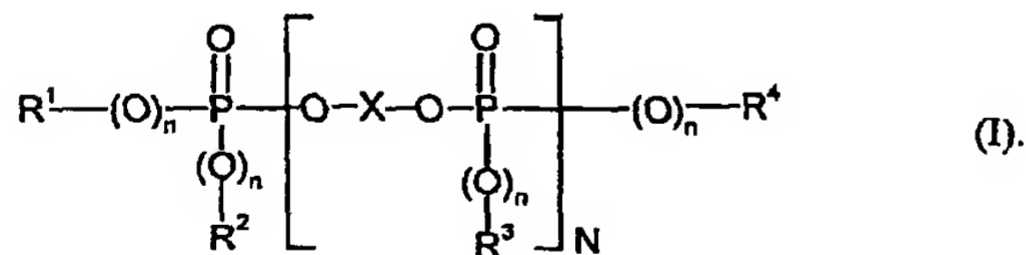
DE 198 53 105 A 1

㉑ Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉒ Erfinder:  
Eckel, Thomas, Dr., 41540 Dormagen, DE; Zobel,  
Michael, Dr., 40547 Düsseldorf, DE; Keller, Bernd,  
47608 Geldern, DE; Wittmann, Dieter, Dr., 51375  
Leverkusen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen  
⑤7 Thermoplastische Formmassen auf Basis Polycarbonat  
und/oder Polyester碳酸at enthaltend mittels Masse-,  
Lösungs- oder Masse-Suspension-Polymerisationsver-  
fahren hergestelltes Pfropfpolymerisat und Phosphorver-  
bindungen der allgemeinen Formel (I)



DE 198 53 105 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen, die ein ausgezeichnetes mechanisches Eigenschaftsniveau, insbesondere eine deutlich verbesserte Reißdehnung, einen herausragenden Zug-E-Modul sowie ein ausgezeichnetes Verarbeitungsverhalten aufweisen.

In EP-A-0 363 608 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Pfpfropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammenschutzadditive beschrieben. Für bestimmte Einsatzzwecke ist das mechanische Eigenschaftsniveau und das Verarbeitungsverhalten dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

In der EP-A-0 704 488 werden Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigen Copolymerisaten und Pfpfropfpolymerisaten mit einer speziellen Pfpfropfbasis in bestimmten Mengenverhältnissen beschrieben. Diese Formmassen weisen eine sehr gute Kerbschlagzähigkeit auf und können gegebenenfalls mit Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstet werden. Für die Herstellung von Formkörpern mit erhöhter Elastizitätsbeanspruchung und dem geforderten Verarbeitungsverhalten ist das Eigenschaftsniveau nicht ausreichend.

US-P 5 061 745 beschreibt Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, Pfpfropfpolymerisat und Monophosphaten. Die Flüchtigkeit der Monophosphate kann zu starken Beeinträchtigungen des Verarbeitungsverhaltens führen.

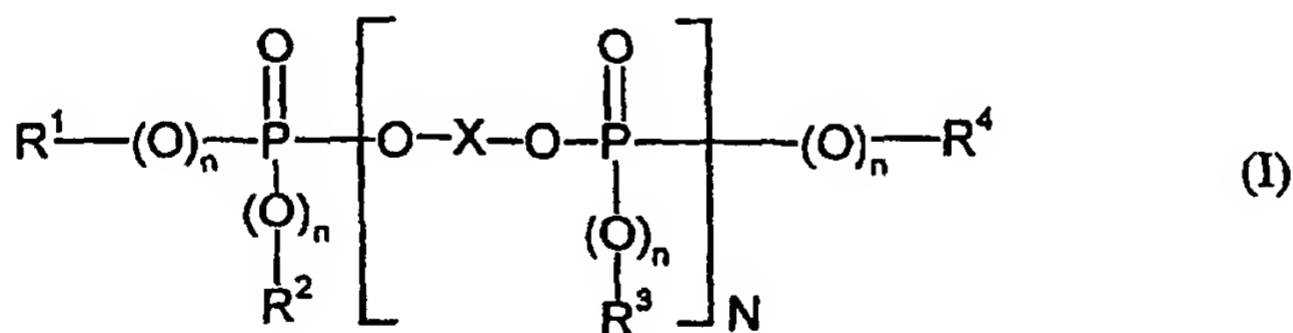
EP-A 755 977 beschreibt Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Pfpfropfpolymeren mit einem Kautschukgehalt <25% und oligomeren Phosphaten. Um ein gutes Spannungsrißverhalten zu erhalten, dürfen die Phosphat-Gehalte 8 Gew.-% nicht überschreiten. Ferner wird ausgeführt, daß Masse-ABS und Mischungen aus hochkautschukhaltigen Pfpfropfpolymer und SAN-Harz ähnliche mechanische und rheologische Eigenschaften haben. Zum Erreichen eines ausreichenden Flammenschutzes kann die eingesetzte Flammenschutzmittelmenge zu max. 8 Gew.-% zu gering sein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen bereitzustellen, die ausgezeichnete mechanische Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit und Reißdehnung Spannungsrißbeständigkeit mit einem ausgezeichneten Verarbeitungsverhalten (wenig Oberflächenstörungen, Fließfähigkeit, geringe Anteile flüchtiger Komponenten) verbunden. Dieses Eigenschaftsniveau entspricht dem Trend nach immer dünneren und damit leichteren Gehäuseteilen. Es wurde nun gefunden, daß PC/ABS-Formmassen, die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D (s.u.) und Pfpfropfpolymerisat, welches über Massepolymerisation erhältlich ist, enthalten, zu Formkörper mit einem sehr guten mechanischen Eigenschaftsniveau verarbeitet werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher flammwidrige thermoplastische Formmassen auf Basis Polycarbonat und/oder Polyester碳酸at enthaltend mittels Masse-, Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren hergestelltes Pfpfropfpolymerisat und Phosphor enthaltende Verbindungen als Flammenschutzmittel. Als Phosphor enthaltende Verbindungen werden die unten als Komponente D genannten Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise flammwidrige thermoplastische Formmassen enthaltend

- 35 A. 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyester碳酸at,  
 B. 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile mittels Masse-, Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren hergestelltes Pfpfropfpolymerisat von  
 B.1 50 bis 99, vorzugsweise 65 bis 98 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf  
 B.2 50 bis 1, vorzugsweise 35 bis 2 Gew.-% einer oder mehrerer Pfpfropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur <10°C, vorzugsweise <0°C, besonders bevorzugt <-10°C,  
 40 C. 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat und/oder Polyalkylenterephthalat  
 D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 18 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 17 Gew.-Teile, Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)



worin

- 55  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$ , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes  $\text{C}_1$ -bis  $\text{C}_8$ -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes  $\text{C}_5$ -bis  $\text{C}_6$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$ -bis  $\text{C}_{20}$ -Aryl oder  $\text{C}_7$ -bis  $\text{C}_{12}$ -Aralkyl,  
 n unabhängig voneinander, 0 oder 1

N 0 bis 30 und

- 60 X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

65

## Komponente A

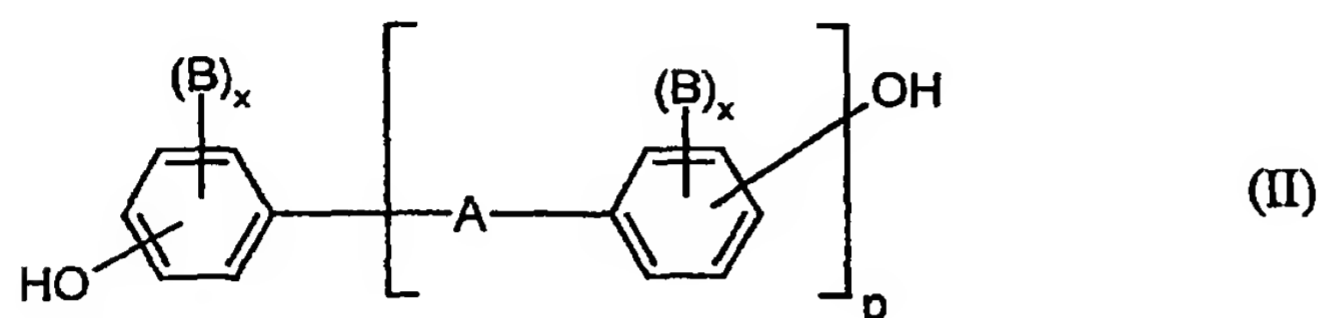
Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester碳酸ate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycar-

# DE 198 53 105 A 1

bonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 14 95 626, DE-OS 22 32 877, DE-OS 27 03 376, DE-OS 27 14 544, DE-OS 30 00 610, DE-OS 38 32 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z. B. DE-OS 30 77 934).

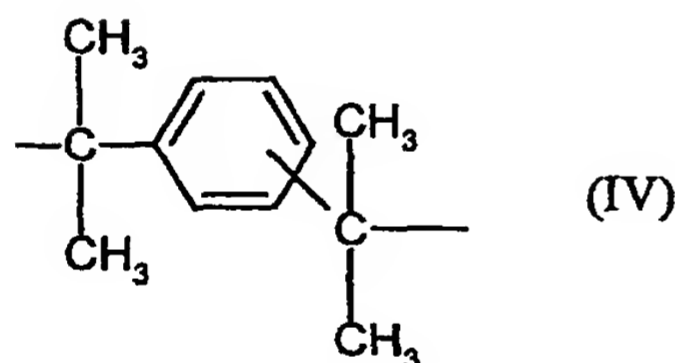
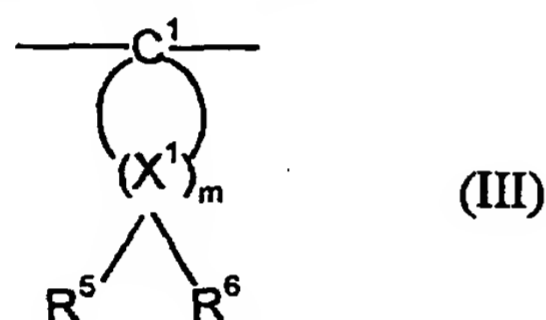
Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonyldihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (II)



wobei

A eine Einfachbindung, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyliden, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können, oder ein Rest der Formel (III) oder (IV)



B jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für jedes X<sup>1</sup> individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X<sup>1</sup> Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resocin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils

eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte ( $M_w$ , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxan-haltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 33 34 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1 : 20 und 20 : 1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonen wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische  $C_2$ - $C_{22}$  Monocarbonsäurechloride in Betracht.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 29 40 024 und DE-OS 30 07 934).

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Timesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol%, bezogen auf eingesetzte Diphenole, verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität ( $\eta_{rel}$ ) der aromatischen Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

#### Komponente B

Das kautschukmodifizierte Pfropfpolymerisat B umfaßt ein statistisches (Co)polymerisat aus Monomeren gemäß B.1.1 und/oder B.1.2, sowie einem mit dem statistischen (Co)polymerisat aus B.1.1 und/oder B.1.2 gepfropften Kautschuk B.2, wobei die Herstellung von B in bekannter Weise nach einem Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren erfolgt, wie z. B. in den US-3 243 481, US-3 509 237, US-3 660 535, US-4 221 833 und US-4 239 863 beschrieben.

Beispiele für Monomere B.1.1 sind Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituierte Styrole wie p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, (Meth)acrylsäure- $C_1$ - $C_8$ -alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und t-Butylacrylat. Beispiele für Monomere B.1.2 sind ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril, Methacrylnitril, (Meth)-Acrylsäure- $C_1$ - $C_8$ -alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren wie Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-maleinimid oder Mischungen davon.

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und/oder Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und/oder Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die kautschukmodifizierten Pfropfpolymerisate B geeignete Kautschuke B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-,

Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

Bevorzugte Kautschuke B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z. B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb 10°C, vorzugsweise unterhalb -10°C liegt. Besonders bevorzugt wird reiner Polybutadienkautschuk.

Die Komponente B kann, falls erforderlich und wenn dadurch die Kautschukeigenschaften der Komponente B.2 nicht beeinträchtigt werden, zusätzlich noch geringe Mengen, üblicherweise weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf B.2, vernetzend wirkender ethylenisch ungesättigter Monomeren enthalten. Beispiele für solche vernetzend wirkenden Monomere sind Alkylendiol-di-(meth)-acrylate, Polyester-di-(meth)-acrylate, Divinylbenzol, Trivinylbenzol, Triallylcyanurat, Allyl-(meth)-acrylat, Diallylmaleat und Diallylfumarat.

Das kautschukmodifizierte Pfropfpolymerisat B wird erhalten durch Pfropfpolymerisation von 50 bis 99, bevorzugt 65 bis 98, besonders bevorzugt 75 bis 95 Gew.-Teilen eines Gemischs aus 50 bis 99, bevorzugt 60 bis 95 Gew.-Teilen Monomeren gemäß B.1.1 und 1 bis 50, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-Teilen Monomeren gemäß B.1.2 in Gegenwart von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 35, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-Teilen der Kautschukkomponente 8.2, wobei die Pfropfpolymerisation nach einem Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren durchgeführt wird.

Wesentlich bei der Herstellung der kautschukmodifizierten Pfropfpolymerisate B ist, daß die Kautschukkomponente B.2 vor der Pfropfpolymerisation im Gemisch der Monomeren B.1.1 und/oder B.1.2 in gelöster Form vorliegt. Die Kautschukkomponente B.2 darf also weder so stark vernetzt sein, daß eine Lösung in B.1.1 und/oder B.1.2 unmöglich wird, noch darf B.2 zu Beginn der Pfropfpolymerisation bereits in Form diskreter Teilchen vorliegen. Die für die Produkteigenschaften von B wichtige Teilchenmorphologie und zunehmende Vernetzung von B.2 bildet sich erst im Verlauf der Pfropfpolymerisation aus (siehe hierzu beispielsweise Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, Band 19, S. 284 ff., 4. Auflage 1980).

Das statistische Copolymerisat aus B.1.1 und B.1.2 liegt üblicherweise im Polymerisat B zu einem Teil auf dem Kautschuk B.2 auf oder eingetropft vor, wobei dieses Pfropfinischpolymerisat diskrete Teilchen im Polymerisat B ausbildet. Der Anteil des auf oder eingetropften Copolymerisats aus B.1.1 und B.1.2 am gesamten Copolymerisat aus B.1.1 und B.1.2 - also die Pfropfausbeute (= Gewichtsverhältnis der tatsächlich gepfropften Pfropfmonomeren zu den insgesamt verwendeten Pfropfmonomeren  $\times 100$ , angegeben in %) - sollte dabei 2 bis 40%, vorzugsweise 3 bis 30%, besonders bevorzugt 4 bis 20% betragen.

Der mittlere Teilchendurchmesser der resultierenden gepfropften Kautschukteilchen (ermittelt durch Auszählung an elektronenmikroskopischen Aufnahmen) liegt im Bereich von 0,5 bis 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,8 bis 2,5  $\mu\text{m}$ .

Neben der über Masse-Polymerisation hergestellten Pfropfpolymerisate können die erfindungsgemäßen Formmassen auch über Emulsionspolymerisation hergestelltes Pfropfpolymerisat enthalten. Die Beschreibung der Pfropfpolymerisate entspricht vorzugsweise derjenigen der über Massepolymerisation hergestellten, sind jedoch mittels Emulsionspolymerisation hergestellt.

Der mittlere Teilchendurchmesser ( $d_{50}$ -Wert) der Pfropfgrundlage im Emulsionspfropfpolymerisat beträgt im allgemeinen 0,05 bis 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,10 bis 0,5  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40  $\mu\text{m}$ . Der Gelanteil der Pfropfgrundlage beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%.

Das ABS-Pfropfpolymer ist besonders bevorzugtes "Emulsions-Pfropfpolymer".

Das Gewichtsverhältnis von mittels Massepolymerisation hergestelltes Pfropfpolymer gemäß Komponente B der vorliegenden Erfindung zu dem mittels Emulsionspolymerisation hergestellten Pfropfpolymer beträgt 100 : 0 bis 50 : 50, vorzugsweise 80 : 20 bis 60 : 40.

### Komponente C

Die Komponente C umfaßt ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.

Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester wie z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie z. B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte  $\bar{M}_w$  (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2) sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z. B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexan-diessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z. B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- $\beta$ -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z. B. gemäß DE-OS 19 00 270 und US-PS 36 92 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethyloläthan und -propan und Pentaerythrit.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

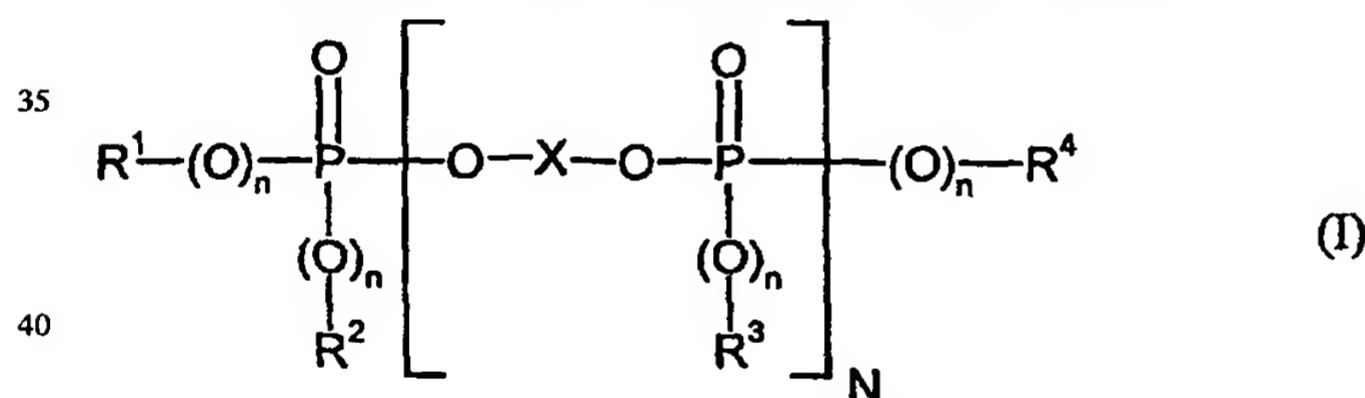
Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1, 2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1 : 1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z. B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

#### Komponente D

Die Komponente D ist eine Phosphorverbindung der Formel (I)



In der Formel haben  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  die oben angegebenen Bedeutungen. Bevorzugt stehen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkyl. Die aromatischen Gruppen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

X in der Formel (I) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich von Diphenolen der Formel (II) ab. Bevorzugte Diphenole sind z. B. Diphenylphenol, Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierten oder bromierten Derivaten.

n in der Formel (I) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

N steht für Werte von 0 bis 30, vorzugsweise für einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6.

Als erfindungsgemäße Komponente D können Monophosphate ( $N = 0$ ), Oligophosphate ( $N = 1-30$ ) oder Mischungen aus Mono- und Oligophosphaten eingesetzt werden.

In den erfindungsgemäßen Formmassen liegt die Komponente D vorzugsweise als eine Mischung von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 40 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphorverbindung der Formel (I) und 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 88 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Phosphorverbindungen, wenigstens einer Oligophosphorverbindung der Formel (I) vor, wobei die Mischung ein durchschnittliches N von 0,3 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 6, aufweist.

Monophosphorverbindungen der Formel (I) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphin-oxid oder Trikresylphosphin-oxid. Für bestimmte Anwendungen, besonders dann wenn erhöhte Anforderungen an die Flammfestigkeit gestellt werden, sind Gehalte an Phosphorverbindungen D von mehr als 8 Gew.-%, vorzugsweise von 8,5 bis 17 Gew.-% erforderlich.

Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind bekannt (vgl. z. B. EP-A 363 608, EP-A 640 655) oder lassen

sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z. B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

## Komponente E

Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über  $-30^{\circ}\text{C}$ , in der Regel von über  $100^{\circ}\text{C}$ , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 0,05 bis 1000, vorzugsweise 0,08 bis 20  $\mu\text{m}$ . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluoropolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wässrigem Medium mit einem freien Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71  $\text{kg}/\text{cm}^2$  und bei Temperaturen von 0 bis  $200^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis  $100^{\circ}\text{C}$ . (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3  $\text{g}/\text{cm}^3$ , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1000  $\mu\text{m}$  liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,08 bis 10  $\mu\text{m}$ , und eine Dichte von 1,2 bis 1,9  $\text{g}/\text{cm}^3$  und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Pfpfopolymerisate B eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1000  $\mu\text{m}$  und Dichten von 2,0  $\text{g}/\text{cm}^3$  bis 2,3  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B und E wird zuerst eine wässrige Emulsion (Latex) eines Pfpfopolymerisates B mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetraethylenpolymerisates E vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B kann den Anteil des Pfpfopolymerisats für die koagulierte Mischung aus Pfpfopolymerisat und fluoriertem Polyolefinen einschließen.

In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Pfpfopolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E bei 95 : 5 bis 60 : 40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis  $150^{\circ}\text{C}$ , insbesondere von 50 bis  $100^{\circ}\text{C}$ . Falls erforderlich, kann bei 50 bis  $200^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt 70 bis  $100^{\circ}\text{C}$ , getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Anmtistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüberhinaus noch feinstteilige, anorganische Pulver in einer Menge bis zu 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise bis zu 20, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, enthalten.

Feinstteilige anorganische Verbindungen bestehen aus Verbindungen eines oder mehrerer Metalle der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt 2. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt 3. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Silicium.

Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phosphite oder Phosphonate.

Bevorzugte feinstteilige anorganischen Verbindungen sind beispielsweise TiN,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , WC, ZnO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , Eisenoxide,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ , Vanadianoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein-, zwei-, dreidimensionale Silikate, Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar. Desweiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.

Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.

Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50}$ , ermittelt durch Ultrazentrifugmessungen nach W. Scholtan et al. Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.

Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole, Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Kunststoffe eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren der Bestandteile der Formmasse und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z. B. in Flammenschutzadditiven, anderen Additiven, Monomeren, Lösungsmitteln, in Komponente A oder die Cofällung von Dispersionen der Pfpfokautschuke mit Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien dar.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flammenschutzmittels enthalten. Beispielfhaft werden als weitere Flammschutz-

# DE 198 53 105 A 1

mittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit, ihrer sehr guten Verarbeitungseigenschaft und ihrer sehr guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere ihrer herausragenden Steifigkeit, zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z. B. für Haushaltsgeräte wie Saftpresen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

1. Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge
2. Radkappen
3. Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten
4. Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung
5. Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke
6. Massagegeräte und Gehäuse dafür
7. Spielfahrzeuge für Kinder
8. Flächige Wandelemente
9. Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen
10. Heckspoiler
11. Wärmeisolierte Transportbehältnisse
12. Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren
13. Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen
14. Abdeckgitter für Lüfteröffnungen
15. Formteile für Garten- und Gerätehäuser
16. Gehäuse für Gartengeräte.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

## Beispiele

### Komponente A

#### A. 1

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,272, gemessen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

#### A.2

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,202, gemessen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

### Komponente B

#### B.1

Pfropfpolymerisat von 84 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73 : 27 auf 16 Gew.-Teile vernetzten Polybutadienkautschuk, hergestellt durch Massepolymerisation.

# DE 198 53 105 A 1

## B.2 (Vergleich)

Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73 : 27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser  $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$ ), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

5

## Komponente C

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72 : 28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

10

## Komponente D

D.1 Triphenylphosphat (TPP) als Vergleich.

D.2 Mischung aus m-Phenylen-bis(di-phenyl-phosphat) (Fyrolflex® RDP der Firma Akzo) und Triphenylphosphat (TPP) im Gewichtsverhältnis 3 : 1.

15

D.3 m-Phenylen-bis(di-phenyl-phosphat), Fyrolflex® RDP der Firma Akzo.

## Komponente E

20

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß o. g. Komponente B in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5  $\mu\text{m}$ . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von  $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$ .

25

## Herstellung von E

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats B vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von  $\text{MgSO}_4$  (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundingiert werden.

35

## Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenknetter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

40

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ .

Die Bestimmung des Zug E-Moduls erfolgt nach DIN 53 457/ISO 527.

Die Bestimmung der Reißdehnung erfolgt nach ISO 527 Zur Ermittlung der Bindenahtfestigkeit wird die Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 an der Bindenaht von beidseitig ausgespritzten Prüfkörpern (Verarbeitungstemperatur 260°C) der Dimension  $170 \times 10 \times 4 \text{ mm}$  gemessen.

45

Der Gewichtsverlust wird durch thermogravimetrische Analyse (TGA) am Granulat bestimmt. Meßbedingungen: dynamisch, Heizrate 10 K/min.  $\text{N}_2$  als Inertgas. Der Wert bei 280°C wird als Maß für den Anteil flüchtiger Komponenten und die Verarbeitungsstabilität herangezogen.

Zur Bestimmung der Verarbeitungsstabilität werden Prüfkörper der Abmessung  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$  bei 260°C, 280°C und 300°C hergestellt. Die Verarbeitungsstabilität wird anhand der Oberflächenqualität beurteilt.

50

55

60

65

# DE 198 53 105 A 1

Tabelle

Zusammensetzung und Eigenschaften der Polycarbonat-ABS-Formmassen

Beispiel	1	2 (Vergleich)	3	4 (Vergleich)	5
<b>Komponenten [Gew.-Teile]</b>					
A.1	69,7	69,7	48,7	48,7	42,2
A.2	-	-	29,8	29,8	26,2
B.1	14,3	-	9,5	-	16,1
B.2	-	7,6	-	4,5	-
C	-	6,7	-	5,0	-
D.1	11,3	11,3	-	-	-
D.2	-	-	8,0	8,0	-
D.3					10,8
E	4,2	4,2	3,6	3,6	4,2
<b>Eigenschaften</b>					
Vicat B 120 [°C]	92	91	109	107	98
a <sub>n</sub> Bindenaht [kJ/m <sup>2</sup> ]	8,7	7,3	44,9	39,2	9,2
MVR (240/5)/ISO 1133 [cm <sup>3</sup> /10 min]	19,3	15,7	19,6	19,4	24,2
UL 94 V 1,6 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Zug-E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	2458	2319	2657	2635	2678
Reißdehnung [%]	87,5	55,2	90,5	43,9	83,4
Gewichtsverlust TGA 280°C [%]	3,5	4,1	0,9	1,20	0,4
Verarbeitungs-Stabilität					
260°C	+	+	+	+	+
280°C	+	+/-	+	+/-	+
300°C	+	-	+	-	+

Es bedeuten:       +       keine Oberflächenstörungen  
                           +/-     geringe Oberflächenstörungen  
                           -       starke Oberflächenstörungen

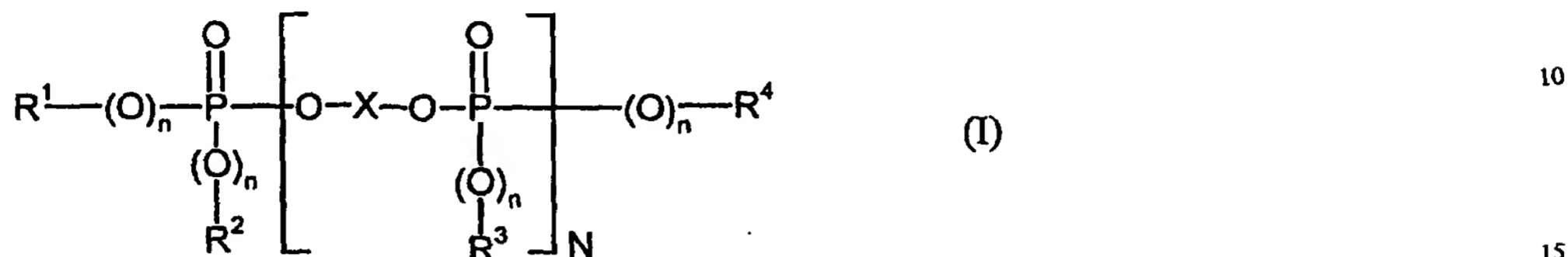
Die erfindungsgemäßen Beispiele 1, 3 und 5 zeigen deutliche Eigenschaftsverbesserungen bei mechanischen Eigenschaften wie Reißdehnung und Bindenahtfestigkeit, höhere E-Moduli und eine signifikant höhere Verarbeitungsstabilität, die sich in einem reduzierten Masse-Verlust bei 280°C (TGA) und weniger Oberflächenstörung auf den Probekörper zeigt. Besonders ausgewogene Eigenschaftskombinationen zeigen dabei die Polycarbonat-ABS-Formmassen, die so-

# DE 198 53 105 A 1

wohl Masse-ABS (Komponente B) als auch Emulsion-ABS (eingebracht über Komponente E) enthalten.

## Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen auf Basis Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat enthaltend mittels Masse-, Lösungs- oder Masse-Suspension-Polymerisationsverfahren hergestelltes Ppropfpolymerisat und Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (I) 5



worin

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  und  $\text{R}^4$ , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl substituiertes  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_6$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Aryl oder  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Aralkyl, 20

$n$  unabhängig voneinander, 0 oder 1

$N$  0 bis 30 und

$X$  einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten, und 0,05 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

2. Thermoplastische Formmassen enthaltend 25

A. 40 bis 99 Gew.-Teile thermoplastisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat

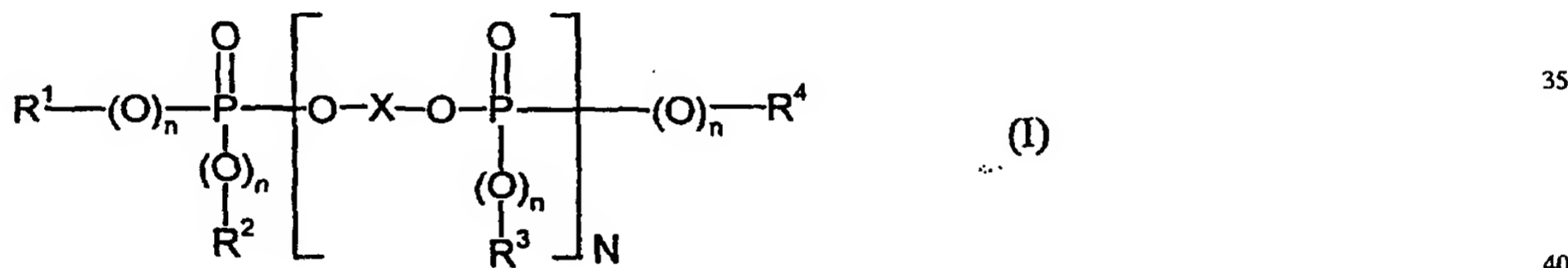
B. 0,5 bis 60 Gew.-Teile mittels Masse-, Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren hergestelltes Ppropfpolymerisat von

B.1 0 bis 99 Gew.-% einem oder mehreren Vinylmonomeren auf

B.2 0 bis 1 Gew.-% einer oder mehrerer Ppropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur  $< 10^\circ\text{C}$ , 30

C. 0 bis 45 Gew.-Teile thermoplastisches Vinylcopolymerisat, und/oder Polyalkylenterephthalat,

D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer Phosphorverbindung der Formel (I)



worin

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  und  $\text{R}^4$ , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl substituiertes  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_6$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Aryl oder  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Aralkyl, 45

$n$  unabhängig voneinander, 0 oder 1

$N$  0 bis 30 und

$X$  einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten, und

E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

3. Formmassen nach Anspruch 1 und 2, welche 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat enthalten. 50

4. Formmassen nach Anspruch 1-3, welche 1 bis 40 Gew.-Teile der Komponente B und 0 bis 30 Gew.-Teile der Komponente C enthalten.

5. Formmassen nach Anspruch 1 bis 4, welche 1 bis 18 Gew.-Teile Phosphorverbindung gemäß Formel (I) enthalten. 55

6. Formmassen nach Anspruch 5, welche 8, 5 bis 17 Gew.-Teile Phosphorverbindung gemäß Formel (I) enthalten.

7. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 und 2, wobei der Kautschukgehalt der Komponente B 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% beträgt.

8. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Vinylmonomere B.1 Gemische aus  
B.1.1 Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituierte Styrole und/oder (Meth)Acrylsäure- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkylester und  
B.1.2 ungesättigte Nitrile, (Meth)Acrylsäure- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkylester und/oder Derivate ungesättigter Carbonsäuren darstellen. 60

9. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Ppropfgrundlage B.2 ausgewählt ist aus mindestens einem Kautschuk aus der Gruppe der Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuk. 65

10. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, welche als Komponente B Masse-Ppropfpolymerisate und Emulsions-Ppropfpolymerisate enthalten.

## DE 198 53 105 A 1

11. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welche als Komponente D 10 bis 90 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphatverbindung der Formel (I) und 90 bis 10 Gew.-%, (jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Phosphorverbindungen) wenigstens einer Oligophosphorverbindung der Formel (I) enthalten.
12. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Formel (I) N einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20 aufweist.
13. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche als Monophosphorverbindung der Formel (I) Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid und/oder Trikresylphosphinoxid enthalten.
14. Formmassen gemäß einer der vorhergehenden Ansprüche, welche als Komponente D m-Phylen-bis(diphenyl-phosphat) enthalten.
15. Formmassen gemäß eine der vorhergehenden Ansprüche, welche als Komponente D Diphenylisopropyliden-bis(diphenyl-phosphonat) enthalten.
16. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüchen welche bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformmasse, wenigstens eines Flammenschutzmittels verschieden von Komponente D enthalten.
17. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend eine feinstteilige Verbindung der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff, Wasserstoff und Silicium.
18. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließhilfsmittel und/oder Antistatika enthalten.
19. Verwendung der Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.
20. Formkörper, herstellbar aus Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 18.

Loose  
Translation  
NE 198 53 105

**Flame-resistant polycarbonate-ABS moulding compositions**

5 The present invention relates to polycarbonate-ABS moulding compositions which have been given a flame-resistant treatment with phosphorus compounds and have an excellent profile of mechanical properties, in particular a significantly improved elongation at break, an outstanding modulus of elasticity in tension and excellent processing properties.

10 EP-A-0 363 608 describes polymer mixtures of aromatic polycarbonate, styrene-containing copolymer or graft copolymer and oligomeric phosphates as flameproofing additives. The profile of mechanical properties and the processing properties of these mixtures are often inadequate for particular intended purposes.

15 EP-A-0 704 488 describes moulding compositions of aromatic polycarbonate, styrene-containing copolymers and graft polymers with a specific graft base in particular ratios of amounts. These moulding compositions have a very good notched impact strength and can optionally be given a flame-resistant treatment with phosphorus compounds. The profile of properties is inadequate for the production of shaped articles of increased elasticity requirements and the required processing  
20 properties.

US-A 5 061 745 describes moulding compositions of aromatic polycarbonate, graft polymer and monophosphates. The volatility of the monophosphates can cause severe impairment of the processing properties.

25

EP-A 755 977 describes moulding compositions of aromatic polycarbonate, ABS graft polymers with a rubber content of < 25% and oligomeric phosphates. To obtain good stress cracking properties, the phosphate contents should not exceed 8 wt.%. It is furthermore stated that bulk ABS and mixtures of graft polymer of high rubber  
30 content and SAN resin have similar mechanical and rheological properties. To

achieve adequate flameproofing, the amount of flameproofing agent employed of max. 8 wt.% may be too low.

The object of the present invention is to provide flame-resistant polycarbonate ABS moulding compositions which combine excellent mechanical properties, such as weld seam strength and elongation at break, with excellent processing properties (few surface defects, flowability, low contents of volatile components). This profile of properties corresponds to the trend towards ever thinner and therefore more lightweight components of housings.

It has now been found that PC/ABS moulding compositions which comprise phosphorus compounds according to component D (see below) and graft polymer obtainable by bulk polymerization can be processed to shaped articles having a very good profile of mechanical properties.

The present invention therefore provides flame-resistant thermoplastic moulding compositions based on polycarbonate and/or polyester-carbonate comprising graft polymer prepared by means of bulk, solution or bulk-suspension polymerization processes and, as flameproofing agents, phosphorus-containing compounds. The phosphorus compounds of the general formula (I) mentioned below as component D are employed as the phosphorus-containing compounds.

The present invention preferably provides flame-resistant thermoplastic moulding compositions comprising

A. 40 to 99, preferably 60 to 98.5 parts by wt. aromatic polycarbonate and/or polyester-carbonate,

- B. 0.5 to 60, preferably 1 to 40, in particular 2 to 25 parts by wt. graft polymer, prepared by means of bulk, solution or bulk-suspension polymerization processes, of
- 5 B.1 50 to 99, preferably 65 to 98 wt.% of one or more vinyl monomers on
- B.2 50 to 1, preferably 35 to 2 wt.% of one or more graft bases having a glass transition temperature of  $< 10^{\circ}\text{C}$ , preferably  $< 0^{\circ}\text{C}$ , particularly preferably  $< -10^{\circ}\text{C}$ ,
- 10 C. 0 to 45, preferably 0 to 30, particularly preferably 2 to 25 parts by wt. thermoplastic vinyl (co)polymer and/or polyalkylene terephthalate
- D. 0.5 to 20 parts by wt., preferably 1 to 18 parts by wt., particularly preferably
- 15 2 to 17 parts by wt. phosphorus compound of the general formula (I)
- 20
- wherein
- 25  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  and  $\text{R}^4$  independently of one another each denote optionally halogenated  $\text{C}_1$ - to  $\text{C}_8$ -alkyl, or  $\text{C}_5$ - to  $\text{C}_6$ -cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - to  $\text{C}_{20}$ -aryl or  $\text{C}_7$ - to  $\text{C}_{12}$ -aralkyl, in each case optionally substituted by alkyl, preferably  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkyl, and/or halogen, preferably chlorine or bromine,
- 30 n independently of one another denote 0 or 1

N denotes 0 to 30 and

X denotes a mono- or polynuclear aromatic radical having 6 to 30 C atoms,

E. 0.05 to 5 parts by wt., preferably 0.1 to 1 part by wt., particularly preferably 0.1 to 0.5 part by wt. fluorinated polyolefin.

**Component A**

Aromatic polycarbonates and/or aromatic polyester-carbonates according to component A which are suitable according to the invention are known from the literature or can be prepared by processes known from the literature (for the preparation of aromatic polycarbonates see, for example, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 and DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, and DE-OS 3 832 396; for the preparation of aromatic polyester-carbonates e.g. DE-OS 3 077 934).

Aromatic polycarbonates are prepared e.g. by reaction of diphenols with carbonic acid halides, preferably phosgene, and/or with aromatic dicarboxylic acid dihalides, preferably benzenedicarboxylic acid dihalides, by the phase boundary process, optionally using chain stoppers, for example monophenols, and optionally using branching agents which are trifunctional or more than trifunctional, for example triphenols or tetraphenols.

Diphenols for the preparation of the aromatic polycarbonates and/or aromatic polyester-carbonates are preferably those of the formula (II)

5

wherein

A is a single bond, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkylene, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-alkylidene, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkylidene,  
-O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>- or C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-arylene, to which further aromatic  
10 rings optionally containing heteroatoms can be fused,

or a radical of the formula (III) or (IV)

15

20

B in each case is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl, preferably methyl, or halogen,  
25 preferably chlorine and/or bromine,

x in each case independently of one another is 0, 1 or 2,

p is 1 or 0 and

30

$R^5$  and  $R^6$  can be chosen individually for each  $X^1$  and independently of one another denote hydrogen or  $C_1$ - $C_6$ -alkyl, preferably hydrogen, methyl or ethyl,

$X^1$  denotes carbon and

$m$  denotes an integer from 4 to 7, preferably 4 or 5, with the proviso that on at least one atom  $X^1$ ,  $R^5$  and  $R^6$  are simultaneously alkyl.

Preferred diphenols are hydroquinone, resorcinol, dihydroxydiphenols, bis-(hydroxyphenyl)- $C_1$ - $C_5$ -alkanes, bis-(hydroxyphenyl)- $C_5$ - $C_6$ -cycloalkanes, bis-(hydroxyphenyl) ethers, bis-(hydroxyphenyl) sulfoxides, bis-(hydroxyphenyl) ketones, bis(hydroxyphenyl) sulfones and  $\alpha,\alpha$ -bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzenes and derivatives thereof brominated on the nucleus and/or chlorinated on the nucleus.

Particularly preferred diphenols are 4,4'-dihydroxydiphenyl, bisphenol A, 2,4-bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutane, 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane, 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfide, 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone and di- and tetrabrominated or -chlorinated derivatives thereof, such as, for example, 2,2-bis(3-chloro-4-hydroxyphenyl)-propane, 2,2-bis-(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)-propane or 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)-propane.

2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propane (bisphenol A) is particularly preferred.

The diphenols can be employed individually or as any desired mixtures.

The diphenols are known from the literature or obtainable by processes known from the literature.

Examples of chain stoppers which are suitable for the preparation of the thermoplastic, aromatic polycarbonates are phenol, p-chlorophenol, p-tert-butylphenol or 2,4,6-tribromophenol, and also long-chain alkylphenols, such as 4-(1,3-tetramethylbutyl)-phenol according to DE-OS 2 842 005, or monoalkylphenols  
5 or dialkylphenols having a total of 8 to 20 C atoms in the alkyl substituents, such as 3,5-di-tert-butyl-phenol, p-iso-octylphenol, p-tert-octylphenol, p-dodecylphenol and 2-(3,5-dimethylheptyl)-phenol and 4-(3,5-dimethylheptyl)-phenol. The amount of chain stoppers to be employed is in general between 0.5 mol% and 10 mol%, based on the molar sum of the particular diphenols employed.

10

The thermoplastic, aromatic polycarbonates have average weight-average molecular weights ( $M_w$ , measured e.g. by ultracentrifuge or scattered light measurement) of 10,000 to 200,000, preferably 20,000 to 80,000.

15

The thermoplastic, aromatic polycarbonates can be branched in a known manner, and in particular preferably by incorporation of 0.05 to 2.0 mol%, based on the sum of the diphenols employed, of compounds which are trifunctional or more than trifunctional, for example those with three or more phenolic groups.

20

Both homopolycarbonates and copolycarbonates are suitable. To prepare copolycarbonates according to the invention according to component A, it is also possible to employ 1 to 25 wt.%, preferably 2.5 to 25 wt.% (based on the total amount of diphenols to be employed) of polydiorganosiloxanes with hydroxy-aryloxy end groups. These are known (see, for example, US Patent 3 419 634) or can  
25 be prepared by processes known from the literature. The preparation of copolycarbonates containing polydiorganosiloxane is described e.g. in DE-OS 3 334 782.

30

Preferred polycarbonates are, in addition to bisphenol A homopolycarbonates, the copolycarbonates of bisphenol A with up to 15 mol%, based on the molar sum of

diphenols, of other diphenols mentioned as preferred or particularly preferred, in particular 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)-propane.

5 Aromatic dicarboxylic acid dihalides for the preparation of aromatic polyester-carbonates are preferably the diacid dichlorides of isophthalic acid, terephthalic acid, diphenyl ether-4,4'-dicarboxylic acid and of naphthalene-2,6-dicarboxylic acid.

Mixtures of the diacid dichlorides of isophthalic acid and of terephthalic acid in a ratio of between 1:20 and 20:1 are particularly preferred.

10

A carbonic acid halide, preferably phosgene, is additionally co-used as a bifunctional acid derivative in the preparation of polyester-carbonates.

15 Possible chain stoppers for the preparation of the aromatic polyester-carbonates are, in addition to the monophenols already mentioned, also chlorocarbonic acid esters thereof, and the acid chlorides of aromatic monocarboxylic acids, which can optionally be substituted by C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-alkyl groups or by halogen atoms, as well as aliphatic C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-monocarboxylic acid chlorides.

20 The amount of chain stoppers is in each case 0.1 to 10 mol%, based on the moles of diphenols in the case of the phenolic chain stoppers and on the moles of dicarboxylic acid dichlorides in the case of monocarboxylic acid chloride chain stoppers.

25 The aromatic polyester-carbonates can also contain incorporated aromatic hydroxycarboxylic acids.

The aromatic polyester-carbonates can be both linear and branched in a known manner (in this context see likewise DE-OS 2 940 024 and DE-OS 3 007 934).

Branching agents which can be used are, for example, carboxylic acid chlorides which are 3-functional or more than 3-functional, such as trimesic acid trichloride, cyanuric acid trichloride, 3,3',4,4'-benzophenone-tetracarboxylic acid tetrachloride, 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic acid tetrachloride or pyromellitic acid tetrachloride, in amounts of 0.01 to 1.0 mol% (based on the dicarboxylic acid dichlorides employed) or phenols which are 3-functional or more than 3-functional, such as phloroglucinol, 4,6-dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptene-2-, 4,4-dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptane, 1,3,5-tri-(4-hydroxyphenyl)-benzene, 1,1,1-tri-(4-hydroxyphenyl)-ethane, tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethane, 2,2-bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propane, 2,4-bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, tetra-(4-hydroxyphenyl)-methane, 2,6-bis(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propane, tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methane and 1,4-bis[4,4'-dihydroxytriphenyl)-methyl]-benzene, in amounts of 0.01 to 1.0 mol%, based on the diphenols employed. Phenolic branching agents can be initially introduced into the reaction vessel with the diphenols, and acid chloride branching agents can be introduced together with the acid dichlorides.

The content of carbonate structural units in the thermoplastic, aromatic polyester-carbonates can vary as desired. The content of carbonate groups is preferably up to 100 mol%, in particular up to 80 mol%, particularly preferably up to 50 mol%, based on the sum of ester groups and carbonate groups. Both the ester and the carbonate content of the aromatic polyester-carbonates can be in the form of blocks or randomly distributed in the polycondensate.

25

The relative solution viscosity ( $\eta_{rel}$ ) of the aromatic polycarbonates and the aromatic polyester-carbonates is in the range from 1.18 to 1.4, preferably 1.22 to 1.3 (measured on solutions of 0.5 g polycarbonate or polyester-carbonate in 100 ml methylene chloride solution at 25°C).

30

The thermoplastic, aromatic polycarbonates and polyester-carbonates can be employed by themselves or in any desired mixture with one another.

**Component B**

5

The rubber-modified graft polymer B comprises a random (co)polymer of monomers according to B.1.1 and/or B.1.2 and a rubber B.2 grafted with the random (co)polymer of B.1.1 and/or B.1.2, the preparation of B being carried out in a known manner by a bulk or solution or bulk-suspension polymerization process, such as are  
10 described e.g. in US-3 243 481, US-3 509 237, US-3 660 535, US-4 221 833 and US-4 239 863.

Examples of monomers B.1.1 are styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, styrenes substituted on the nucleus by halogen or alkyl, such as p-methylstyrene and p-chlorostyrene, and  
15 (meth)acrylic acid C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl esters, such as methyl methacrylate, n-butyl acrylate and t-butyl acrylate. Examples of monomers B.1.2 are unsaturated nitriles, such as acrylonitrile and methacrylonitrile, (meth)acrylic acid C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl esters, such as methyl methacrylate, n-butyl acrylate and t-butyl acrylate, and derivatives (such as anhydrides and imides) of unsaturated carboxylic acids, such as maleic anhydride  
20 and N-phenyl-maleimide or mixtures thereof.

Preferred monomers B.1.1 are styrene,  $\alpha$ -methylstyrene and/or methyl methacrylate, and preferred monomers B.1.2 are acrylonitrile, maleic anhydride and/or methyl methacrylate.

25

Particularly preferred monomers are B.1.1 styrene and B.1.2 acrylonitrile.

Rubbers B.2 which are suitable for the rubber-modified graft polymers B are, for example, diene rubbers, EP(D)M rubbers, that is to say those based on

ethylene/propylene and optionally diene, and acrylate, polyurethane, silicone, chloroprene and ethylene/vinyl acetate rubbers.

Preferred rubbers B.2 are diene rubbers (e.g. based on butadiene, isoprene etc.) or mixtures of diene rubbers or copolymers of diene rubbers or mixtures thereof with further copolymerizable monomers (e.g. according to B.1.1 and B.1.2), with the proviso that the glass transition temperature of component B.2. is below 10°C, preferably below -10°C. Pure polybutadiene rubber is particularly preferred.

If necessary and if the rubber properties of component B.2 are not thereby impaired, component B can additionally also comprise small amounts, usually less than 5 wt.%, preferably less than 2 wt.%, based on B.2, of ethylenically unsaturated monomers which have a crosslinking effect. Examples of such monomers having a crosslinking effect are alkylene diol di-(meth)acrylates, polyester di-(meth)acrylates, divinylbenzene, trivinylbenzene, triallyl cyanurate, allyl (meth)acrylate, diallyl maleate and diallyl fumarate.

The rubber-modified graft polymer B is obtained by grafting polymerization of 50 to 99, preferably 65 to 98, particularly preferably 75 to 95 parts by wt. of a mixture of 50 to 99, preferably 60 to 95 parts by wt. monomers according to B.1.1 and 1 to 50, preferably 5 to 40 parts by wt. monomers according to B.1.2 in the presence of 1 to 50, preferably 2 to 35, particularly preferably 5 to 25 parts by wt. rubber component B.2, the grafting polymerization being carried out by a bulk or solution or bulk-suspension polymerization process.

In the preparation of the rubber-modified graft polymers B, it is essential that rubber component B.2 is in dissolved form before the grafting polymerization in the mixture of monomers B.1.1 and/or B.1.2. Rubber component B.2 therefore must not be so highly crosslinked that a solution in B.1.1 and/or B.1.2 becomes impossible, nor must B.2. already be in the form of discrete particles at the start of the grafting

polymerization. The particle morphology and increasing crosslinking of B.2 which are important for the product properties of B develop only in the course of the grafting polymerization (in this context see, for example, Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, volume 19, p. 284 et seq., 4th edition 1980).

5

A part of the random copolymer of B.1.1 and B.1.2 is usually present in polymer B grafted on or into rubber B.2, this graft copolymer forming discrete particles in polymer B. The content in the total copolymer of B.1.1 and B.1.2 of the grafted-on or -in copolymer of B.1.1 and B.1.2 - that is to say the grafting yield (= weight ratio  
10 between the grafting monomer actually grafted and the total grafting monomers used x 100, stated in %) - should here be 2 to 40%, preferably 3 to 30%, particularly preferably 4 to 20%.

15

The average particle diameter of the resulting grafted rubber particles (determined by counting on electron microscopy photographs) is in the range from 0.5 to 5  $\mu\text{m}$ , preferably 0.8 to 2.5  $\mu\text{m}$ .

20

In addition to the graft polymers prepared by bulk polymerization, the moulding compositions according to the invention can also comprise graft polymer prepared by emulsion polymerization. The description of the graft polymers preferably corresponds to that of those prepared by bulk polymerization, but they are prepared by means of emulsion polymerization.

25

The average particle diameter ( $d_{50}$  value) of the graft base in the emulsion graft polymer is in general 0.05 to 5  $\mu\text{m}$ , preferably 0.10 to 0.5  $\mu\text{m}$ , particularly preferably 0.20 to 0.40  $\mu\text{m}$ . The gel content of the graft base is at least 30 wt.%, preferably at least 40 wt.%.

30

The ABS graft polymer is particularly preferably an "emulsion graft polymer".

The weight ratio of graft polymer according to component B of the present invention prepared by means of bulk polymerization to graft polymer prepared by means of emulsion polymerization is 100:0 to 50:50, preferably 80:20 to 60:40.

5     **Component C**

Component C comprises one or more thermoplastic vinyl (co)polymers C.1 and/or polyalkylene terephthalates C.2.

10     Suitable vinyl (co)polymers C.1 are polymers of at least one monomer from the group consisting of vinylaromatics, vinyl cyanides (unsaturated nitriles), (meth)acrylic acid (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alkyl esters, unsaturated carboxylic acids and derivatives (such as anhydrides and imides) of unsaturated carboxylic acids. Particularly suitable (co)polymers are those of

15

C.1.1   50 to 99, preferably 60 to 80 parts by wt. vinylaromatics and/or vinylaromatics substituted on the nucleus (such as, for example, styrene, α-methylstyrene, p-methylstyrene and p-chlorostyrene) and/or methacrylic acid (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alkyl esters (such as e.g. methyl methacrylate and ethyl  
20     methacrylate), and

20

C.1.2   1 to 50, preferably 20 to 40 parts by wt. vinyl cyanides (unsaturated nitriles), such as acrylonitrile and methacrylonitrile, and/or (meth)acrylic acid (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alkyl esters (such as e.g. methyl methacrylate, n-butyl acrylate and t-butyl  
25     acrylate) and/or unsaturated carboxylic acids (such as maleic acid) and/or derivatives (such as anhydrides and imides) of unsaturated carboxylic acids (for example maleic anhydride and N-phenyl-maleimide).

25

(Co)polymers C.1 are resinous, thermoplastic and rubber-free.

30

The copolymer of C.1.1 styrene and C.1.2 acrylonitrile is particularly preferred.

(Co)polymers according to C.1 are known and can be prepared by free-radical polymerization, in particular by emulsion, suspension, solution or bulk polymerization. The (co)polymers preferably have molecular weights  $\overline{M}_w$  (weight-average, determined by light scattering or sedimentation) of between 15,000 and 200,000.

The polyalkylene terephthalates of component C.2 are reaction products of aromatic dicarboxylic acids or their reactive derivatives, such as dimethyl esters or anhydrides, and aliphatic, cycloaliphatic or araliphatic diols, and mixtures of these reaction products.

Preferred polyalkylene terephthalates contain at least 80 wt.%, preferably at least 90 wt.%, based on the dicarboxylic acid component, of terephthalic acid radicals and at least 80 wt.%, preferably at least 90 wt.%, based on the diol component, of ethylene glycol radicals and/or butane-1,4-diol radicals.

Preferred polyalkylene terephthalates can contain, in addition to terephthalic acid radicals, up to 20 mol%, preferably up to 10 mol%, of radicals of other aromatic or cycloaliphatic dicarboxylic acids having 8 to 14 C atoms or aliphatic dicarboxylic acids having 4 to 12 C atoms, such as e.g. radicals of phthalic acid, isophthalic acid, naphthalene-2,6-dicarboxylic acid, 4,4'-diphenyldicarboxylic acid, succinic acid, adipic acid, sebacic acid, azelaic acid and cyclohexane-diacetic acid.

25

In addition to ethylene glycol radicals or butane-1,4-diol radicals, the preferred polyalkylene terephthalates can contain up to 20 mol%, preferably up to 10 mol% of other aliphatic diols having 3 to 12 C atoms or cycloaliphatic diols having 6 to 21 C atoms, e.g. radicals of propane-1,3-diol, 2-ethylpropane-1,3-diol, neopentylglycol, pentane-1,5-diol, hexane-1,6-diol, cyclohexane-1,4-dimethanol, 3-ethylpentane-2,4-

30

diol, 2-methylpentane-2,4-diol, 2,2,4-trimethylpentane-1,3-diol, 2-ethylhexane-1,3-diol, 2,2-diethylpropane-1,3-diol, hexane-2,5-diol, 1,4-di-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-benzene, 2,2-bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propane, 2,4-dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutane, 2,2-bis-(4- $\beta$ -hydroxyethoxy-phenyl)-propane and 2,2-bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propane (DE-OS 2 407 674, 2 407 776 and 2 715 932).

The polyalkylene terephthalates can be branched by incorporation of relatively small amounts of 3- or 4-hydric alcohols or 3- or 4-basic carboxylic acids, e.g. in accordance with DE-OS 1 900 270 and US-A 3 692 744. Examples of preferred branching agents are trimesic acid, trimellitic acid, trimethylolethane and -propane and pentaerythritol.

Particularly preferred polyalkylene terephthalates are those which have been prepared solely from terephthalic acid and reactive derivatives thereof (e.g. dialkyl esters thereof) and ethylene glycol and/or butane-1,4-diol, and mixtures of these polyalkylene terephthalates.

Mixtures of polyalkylene terephthalates comprise 1 to 50 wt.%, preferably 1 to 30 wt.% polyethylene terephthalate and 50 to 99 wt.%, preferably 70 to 99 wt.% polybutylene terephthalate.

The polyalkylene terephthalates preferably used in general have an intrinsic viscosity of 0.4 to 1.5 dl/g, preferably 0.5 to 1.2 dl/g, measured in phenol/o-dichlorobenzene (1:1 parts by weight) at 25°C in an Ubbelohde viscometer.

The polyalkylene terephthalates can be prepared by known methods (see e.g. Kunststoff-Handbuch, volume VIII, p. 695 et seq., Carl-Hanser-Verlag, Munich 1973).

**Component D**

Component D is a phosphorus compound of the formula (I)

5

10

In the formula,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$  have the abovementioned meanings. Preferably,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$  independently of one another represent  $C_1$ - $C_4$ -alkyl, phenyl, naphthyl or phenyl- $C_1$ - $C_4$ -alkyl. The aromatic groups  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$  can in turn be substituted by halogen and/or alkyl groups, preferably chlorine, bromine and/or  $C_1$ - $C_4$ -alkyl. Particularly preferred aryl radicals are cresyl, phenyl, xylenyl, propylphenyl or butylphenyl and the corresponding brominated and chlorinated derivatives thereof.

15

X in the formula (I) denotes a mono- or polynuclear aromatic radical having 6 to 30 C atoms. This is derived from diphenols of the formula (II). Preferred diphenols are e.g. diphenylphenol, bisphenol A, resorcinol or hydroquinone or chlorinated or brominated derivatives thereof.

20

n in the formula (I) independently of one another can be 0 or 1, and n is preferably 1.

25

N represents values from 0 to 30, preferably an average value of 0.3 to 20, particularly preferably 0.5 to 10, in particular 0.5 to 6.

30 Compounds of the formula (Ia)

5

wherein

10

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$ ,  $n$  and  $N$  have the meaning given above in the case of  
formula (I),

$R^5$  and  $R^6$  independently of one another denote  $C_1$ - $C_4$  alkyl, preferably  
methyl, or halogen, preferably chlorine and/or bromine,

15

$Y$  denotes  $C_1$ - $C_7$ -alkylidene,  $C_1$ - $C_7$ -alkylene,  $C_5$ - $C_{12}$ -cycloalkylene,  $C_5$ -  
 $C_{12}$ -cycloalkylidene, -O-, -S-, -SO- or -CO- and

$q$  denotes 0 or the number 1 or 2, and

20

$Y$  preferably represents  $C_1$ - $C_7$ -alkylidene, in particular isopropylidene,  
or methylene

are furthermore also a preferred phosphorus compound.

25

In the formula (Ia), the group

30

corresponds to the radical X in formula (I).

Monophosphates ( $N = 0$ ), oligophosphates ( $N = 1-30$ ) or mixtures of mono- and oligophosphates can be employed as component D according to the invention.

5

Component D is preferably present in the moulding compositions according to the invention as a mixture of 10 to 90 wt.%, preferably 12 to 40 wt.% of at least one monophosphorus compound of the formula (I) and 10 to 90 wt.%, preferably 60 to 88 wt.%, in each case based on the total amount of phosphorus compounds, of at least one oligophosphorus compound of the formula (I), the mixture having an average N of 0.3 to 20, preferably 0.5 to 10, particularly preferably 0.5 to 6.

10

Monophosphorus compounds of the formula (I) are, in particular, tributyl phosphate, tris-(2-chloroethyl) phosphate, tris-(2,3-dibromopropyl) phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, diphenyl cresyl phosphate, diphenyl octyl phosphate, diphenyl 2-ethylcresyl phosphate, tri-(isopropylphenyl) phosphate, halogen-substituted aryl phosphates, methylphosphonic acid dimethyl ester, methylphosphonic acid diphenyl ester, phenylphosphonic acid diethyl ester, triphenylphosphine oxide or tricresylphosphine oxide.

15

20

For certain applications, especially if increased flame resistance requirements are imposed, contents of phosphorus compounds D of more than 8 wt.%, preferably of 8.5 to 17 parts by wt. are necessary.

25

The phosphorus compounds according to component D are known (cf. e.g. EP-A 363 608 and EP-A 640 655), or they can be prepared in a manner analogous to known methods (e.g. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, vol. 18, p. 301 et seq. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 12/1, p. 43; Beilstein vol. 6, p. 177).

30

**Component E**

The fluorinated polyolefins E are of high molecular weight and have glass transition temperatures above  $-30^{\circ}\text{C}$ , as a rule above  $100^{\circ}\text{C}$ , fluorine contents preferably of 65 to 76, in particular 70 to 76 wt.% and average particle diameters  $d_{50}$  of 0.05 to 1,000, preferably 0.08 to 20  $\mu\text{m}$ . In general, the fluorinated polyolefins E have a density of 1.2 to 2.3  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Preferred fluorinated polyolefins E are polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride and tetrafluoroethylene/hexa-fluoropropylene and ethylene/tetrafluoroethylene copolymers. The fluorinated polyolefins are known (cf. "Vinyl and Related Polymers" by Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, pages 484-494; "Fluoropolymers" by Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, volume 13, 1970, pages 623-654; "Modern Plastics Encyclopaedia", 1970-1971, volume 47, no. 10 A, October 1970, McGraw-Hill, Inc., New York, pages 134 and 774; "Modern Plastics Encyclopaedia", 1975-1976, October 1975, volume 52, no. 10 A, McGraw-Hill, Inc., New York, pages 27, 28 and 472 and US-A 3 671 487, 3 723 373 and 3 838 092).

They can be prepared by known processes, thus, for example, by polymerization of tetrafluoroethylene in an aqueous medium with a catalyst which forms free radicals, for example sodium peroxydisulfate, potassium peroxydisulfate or ammonium peroxydisulfate, under pressures of 7 to 71  $\text{kg}/\text{cm}^2$  and at temperatures of 0 to  $200^{\circ}\text{C}$ , preferably at temperatures of 20 to  $100^{\circ}\text{C}$ . (For further details see e.g. US Patent 2 393 967). Depending on the use form, the density of these materials can be between 1.2 and 2.3  $\text{g}/\text{cm}^3$  and the average particle size can be between 0.5 and 1,000  $\mu\text{m}$ .

Fluorinated polyolefins E which are preferred according to the invention are tetrafluoroethylene polymers with average particle diameters of 0.05 to 20  $\mu\text{m}$ , preferably 0.08 to 10  $\mu\text{m}$ , and a density of 1.2 to 1.9  $\text{g}/\text{cm}^3$ , and are preferably employed in the form of a coagulated mixture of emulsions of the tetrafluoroethylene polymers E with emulsions of the graft polymers B.

Suitable fluorinated polyolefins E which can be employed in powder form are tetrafluoroethylene polymers with average particle diameters of 100 to 1,000  $\mu\text{m}$  and densities of 2.0  $\text{g/cm}^3$  to 2.3  $\text{g/cm}^3$ .

5

To prepare a coagulated mixture of B and E, an aqueous emulsion (latex) of a graft polymer B is first mixed with a finely divided emulsion of a tetraethylene polymer E; suitable tetrafluoroethylene polymer emulsions usually have solids contents of 30 to 70 wt.%, in particular 50 to 60 wt.%, preferably 30 to 35 wt.%.

10

The amounts stated in the description of component B can include the content of the graft polymer for the coagulated mixture of graft polymer and fluorinated polyolefins.

15

The equilibrium ratio of graft polymer B to tetrafluoroethylene polymer E in the emulsion mixture is 95:5 to 60:40. The emulsion mixture is then coagulated in a known manner, for example by spray drying, freeze drying or coagulation by means of addition of inorganic or organic salts, acids or bases or organic water-miscible solvents, such as alcohols or ketones, preferably at temperatures of 20 to 150°C, in particular 50 to 100°C. If necessary, the product can be dried at 50 to 200°C, preferably 70 to 100°C.

20

Suitable tetrafluoroethylene polymer emulsions are commercially available products and are available, for example, as Teflon® 30 N from DuPont.

25

The moulding compositions according to the invention can comprise at least one of the conventional additives, such as lubricants and mould release agents, nucleating agents, antistatics, stabilizers and dyestuffs and pigments.

The moulding compositions according to the invention can furthermore also comprise very finely divided inorganic powders in an amount of up to 50 parts by wt., preferably up to 20, in particular 0.5 to 10 parts by wt.

5 Very finely divided inorganic compounds are compounds of one or more metals of main groups 1 to 5 or sub-groups 1 to 8 of the periodic table, preferably main groups 2 to 5 or sub-groups 4 to 8, particularly preferably main groups 3 to 5 or sub-groups 4 to 8, with at least one element chosen from the group consisting of oxygen, sulphur, boron, phosphorus, carbon, nitrogen, hydrogen and silicon.

10

Preferred compounds are, for example, oxides, hydroxides, water-containing oxides, sulfates, sulfites, sulfides, carbonates, carbides, nitrates, nitrites, nitrides, borates, silicates, phosphates, hydrides, phosphites or phosphonates.

15 Preferred very finely divided inorganic compounds are, for example, TiN, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, WC, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlO(OH), ZrO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, iron oxides, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> BaSO<sub>4</sub>, vanadium oxides, zinc borate and silicates, such as Al silicates, Mg silicates and one-, two- and three-dimensional silicates. Mixtures and doped compounds can also be used. These nanoscale particles can moreover be modified on the surface with  
20 organic molecules, in order to achieve a better compatibility with the polymers. Hydrophobic or hydrophilic surfaces can be produced in this manner.

The average particle diameters are less than 200 nm, preferably less than 150 nm, in particular 1 to 100 nm.

25

Particle size and particle diameter always means average particle diameter d<sub>50</sub>, determined by ultracentrifuge measurements by the method of W. Scholtan et al. Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), p. 782 to 796.

The inorganic compounds can be in the form of powders, pastes, sols, dispersions or suspensions. Powders can be obtained by precipitation from dispersions, sols or suspensions.

5 The powders can be incorporated into the thermoplastics by conventional processes, for example by direct kneading or extrusion of the constituents of the moulding composition and the very finely divided inorganic powders. Preferred processes are the preparation of a masterbatch, e.g. in flameproofing additives, other additives, monomers, solvents, in component A or co-precipitation of dispersions of the graft  
10 rubbers with dispersions, suspensions, pastes or sols of the very finely divided inorganic materials.

The moulding compositions according to the invention can comprise up to 35 wt.%, based on the total moulding composition, of a further flameproofing agent which  
15 optionally has a synergistic action. Further flameproofing agents which are mentioned by way of example are organic halogen compounds, such as decabromobisphenyl ether and tetrabromobisphenol, inorganic halogen compounds, such as ammonium bromide, nitrogen compounds, such as melamine and melamine-formaldehyde resins, inorganic hydroxide compounds, such as Mg and Al hydroxide,  
20 and inorganic compounds, such as antimony oxides, barium metaborate, hydroxoantimonate, zirconium oxide, zirconium hydroxide, molybdenum oxide, ammonium molybdate, zinc borate, ammonium borate and tin oxide, as well as siloxane compounds.

25 The moulding compositions according to the invention comprising components A to E and optionally further known additives, such as stabilizers, dyestuffs, pigments, lubricants and mould release agents, nucleating agents and antistatics, are prepared by mixing the particular constituents in a known manner and subjecting the mixture to melt compounding and melt extrusion at temperatures of 200°C to 300°C in  
30 conventional units, such as internal kneaders, extruders and twin-screw extruders,

component E preferably being employed in the form of the coagulated mixture already mentioned.

5 Mixing of the individual constituents can be carried out in a known manner both successively and simultaneously, and in particular both at about 20°C (room temperature) and at a higher temperature.

10 On the basis of their excellent flame resistance, their very good processing properties and their very good mechanical properties, in particular their outstanding rigidity, the thermoplastic moulding compositions according to the invention are suitable for the production of all types of shaped articles, in particular those with increased breaking resistance requirements.

15 The moulding compositions of the present invention can be used for the production of all types of shaped articles. In particular, shaped articles can be produced by injection moulding. Examples of shaped articles which can be produced are: housing components of all types, e.g. for domestic appliances such as juice presses, coffee machines and mixers, or for office machines, such as monitors, printers or copiers, or cover sheets for the building sector and components for the motor vehicle sector.  
20 They can furthermore be employed in the field of electrical engineering, because they have very good electrical properties.

The moulding compositions according to the invention can furthermore be used, for example, for the production of the following shaped articles or mouldings:

25

1. Interior fittings for railway vehicles
2. Hub caps
3. Housings for electrical equipment containing small transformers
4. Housings for equipment for data transmission and transfer
- 30 5. Housings and linings for medical purposes

6. Massage equipment and housings therefor
7. Toy vehicles for children
8. Flat wall elements
9. Housings for safety devices
- 5 10. Rear spoilers
11. Thermally insulated transportation containers
12. Devices for housing or care of small animals
13. Mouldings for sanitary and bath fittings
14. Cover gratings for ventilator openings
- 10 15. Mouldings for garden and equipment sheds
16. Housings for garden equipment.

Another form of processing is the production of shaped articles by thermoforming from previously produced sheets or films.

15

The present invention therefore also provides the use of the moulding compositions according to the invention for the production of all types of shaped articles, preferably those mentioned above, and the shaped articles made from the moulding compositions according to the invention.

**Examples**

**Component A**

5     **A.1**

Linear polycarbonate based on bisphenol A with a relative solution viscosity of 1.272, measured in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  as the solvent at 25°C and a concentration of 0.5 g/100 ml.

10    **A.2**

Linear polycarbonate based on bisphenol A with a relative solution viscosity of 1,202, measured in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  as the solvent at 25°C and a concentration of 0.5 g/100 ml.

15    **Component B**

**B.1**

20     Graft polymer of 84 parts by wt. of a copolymer of styrene and acrylonitrile in a ratio of 73:27 on 16 parts by wt. crosslinked polybutadiene rubber, prepared by bulk polymerization.

**B.2    (Comparison)**

25     Graft polymer of 40 parts by wt. of a copolymer of styrene and acrylonitrile in a ratio of 73:27 on 60 parts by wt. particulate crosslinked polybutadiene rubber (average particle diameter  $d_{50} = 0.28 \mu\text{m}$ ), prepared by emulsion polymerization.

**Component C**

30     Styrene/acrylonitrile copolymer with a styrene/acrylonitrile weight ratio of 72:28 and a limiting viscosity of 0.55 dl/g (measurement in dimethylformamide at 20°C).

**Component D**

D.1 Triphenyl phosphate (TPP) as a comparison.

5

D.2 Mixture of m-phenylene-bis(di-phenyl phosphate) (Fyrolflex® RDP from Akzo) and triphenyl phosphate (TPP) in a weight ratio of 3:1.

D.3 m-Phenylene-bis(di-phenyl phosphate), Fyrolflex® RDP from Akzo.

10

**Component E**

Tetrafluoroethylene polymer as a coagulated mixture of an SAN graft polymer emulsion according to the above component B in water and a tetrafluoroethylene polymer emulsion in water. The weight ratio of graft polymer B to tetrafluoroethylene polymer E in the mixture is 90 wt.% to 10 wt.%. The tetrafluoroethylene polymer emulsion has a solids content of 60 wt.%, and the average particle diameter is between 0.05 and 0.5  $\mu\text{m}$ . The SAN graft polymer emulsion has a solids content of 34 wt.%, and an average latex particle diameter of  $d_{50} = 0.28 \mu\text{m}$ .

20

**Preparation of E**

The emulsion of the tetrafluoroethylene polymer (Teflon 30 N from DuPont) is mixed with the emulsion of the SAN graft polymer B and the mixture is stabilized with 1.8 wt.%, based on the polymer solid, of phenolic antioxidants. The mixture is coagulated at 85 to 95°C with an aqueous solution of  $\text{MgSO}_4$  (Epsom salt) and acetic acid at pH 4 to 5 and filtered and the residue is washed until practically free from electrolytes, subsequently freed from most of the water by centrifugation and then

25

dried to a powder at 100°C. This powder can then be compounded with the further components in the units described.

5 **Preparation and testing of the moulding compositions according to the invention**

The components are mixed on a 3 l internal kneader. The shaped articles are produced on an injection moulding machine, type Arburg 270 E at 260°C.

10 The Vicat B heat distortion point is determined in accordance with DIN 53 460 (ISO 306) on bars of dimensions 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup>.

The modulus of elasticity in tension is determined in accordance with DIN 53 457/ISO 527.

15

The elongation at break is determined in accordance with ISO 527.

To determine the weld seam strength, the impact strength is measured in accordance with DIN 53 453 on the weld line of test specimens of dimensions 170 x 10 x 4 mm  
20 injection-moulded on both sides (processing temperature 260°C).

The weight loss is determined by thermogravimetric analysis (TGA) on granules. Measurement conditions: dynamic, heating rate 10 K/min. N<sub>2</sub> as the inert gas. The value at 280°C is used as a measure of the content of volatile components and the  
25 stability during processing.

To determine the stability during processing, test specimens with dimensions of 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup> are furthermore produced at 260°C, 280°C and 300°C. The stability during processing is evaluated from the quality of the surface.



5 Examples 1, 3 and 5 according to the invention show clear improvements in the mechanical properties, such as elongation at break and weld seam strength, higher moduli of elasticity and a significantly higher stability during processing, which manifests itself in a reduced weight loss at 280°C (TGA) and fewer surface defects on the test specimens. The polycarbonate-ABS moulding compositions which comprise both bulk ABS (component B) and emulsion ABS (introduced via component E) show particularly balanced combinations of properties here.

**Patent claims**

1. Thermoplastic moulding compositions based on polycarbonate and/or polyester-carbonate comprising graft polymer prepared by means of bulk, solution or bulk-suspension polymerization processes and phosphorus compounds of the general formula (I)

10

wherein

15

$R^1, R^2, R^3$  and  $R^4$  independently of one another each denote optionally halogenated  $C_1$ - to  $C_8$ -alkyl, or  $C_5$ - to  $C_6$ -cycloalkyl,  $C_6$ - to  $C_{20}$ -aryl or  $C_7$ - to  $C_{12}$ -aralkyl, in each case optionally substituted by halogen and/or alkyl,

20

$n$  independently of one another denote 0 or 1

$N$  denotes 0 to 30 and

25

$X$  denotes a mono- or polynuclear aromatic radical having 6 to 30 C atoms, and

0.05 to 5 parts by wt. fluorinated polyolefin.

30

2. Thermoplastic moulding compositions comprising

- 5
- A. 40 to 99 parts by wt. thermoplastic polycarbonate and/or polyester-carbonate,
- B. 0.5 to 60 parts by wt. graft polymer, prepared by means of bulk, solution or bulk-suspension polymerization processes, of
- B.1 50 to 99 wt.% of one or more vinyl monomers on
- 10 B.2 50 to 1 wt.% of one or more graft bases with a glass transition temperature of  $< 10^{\circ}\text{C}$ ,
- C. 0 to 45 parts by wt. thermoplastic vinyl copolymer and/or polyalkylene terephthalate,
- 15 D. 0.5 to 20 parts by wt. of a phosphorus compound of the formula (I)

20

wherein

25

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  and  $\text{R}^4$  independently of one another each denote optionally halogenated  $\text{C}_1$ - to  $\text{C}_8$ -alkyl, or  $\text{C}_5$ - to  $\text{C}_6$ -cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - to  $\text{C}_{20}$ -aryl or  $\text{C}_7$ - to  $\text{C}_{12}$ -aralkyl, in each case optionally substituted by halogen and/or alkyl,

30

n independently of one another denote 0 or 1

N denotes 0 to 30 and

5 X denotes a mono- or polynuclear aromatic radical having 6 to 30 C atoms, and

E. 0.05 to 5 parts by wt. fluorinated polyolefin.

10 3. Moulding compositions according to claims 1 and 2, which comprise 60 to 98.5 parts by wt. aromatic polycarbonate and/or polyester-carbonate.

4. Moulding compositions according to any of claims 1 to 3, which comprise 1 to 40 parts by wt. component B and 0 to 30 parts by wt. component C.

15

5. Moulding compositions according to any of claims 1 to 4, which comprise 1 to 18 parts by wt. phosphorus compound according to formula (I).

20

6. Moulding compositions according to claim 5, which comprise 8.5 to 17 parts by wt. phosphorus compound according to formula (I).

7. Moulding compositions according to any one of claims 1 and 2, wherein the rubber content of component B is 5 wt.% to 25 wt.%.

25

8. Moulding compositions according to any of the preceding claims, wherein vinyl monomers B.1 are mixtures of

B.1.1 styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, styrenes substituted on the nucleus by halogen or alkyl and/or (meth)acrylic acid C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl esters and

B.1.2 unsaturated nitriles, (meth)acrylic acid C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl esters and/or derivatives of unsaturated carboxylic acids.

- 5 9. Moulding compositions according to the preceding claims, wherein graft base B.2 is chosen from at least one rubber from the group consisting of diene rubbers, EP(D)M rubbers and acrylate, polyurethane, silicone, chloroprene and ethylene/vinyl acetate rubber.
- 10 10. Moulding compositions according to any one of the preceding claims, which comprise as component B bulk graft polymers and emulsion graft polymers.
- 15 11. Moulding compositions according to any one of the preceding claims, which comprise as component D 10 to 90 wt.% of at least one monophosphate compound of the formula (I) and 90 to 10 wt.% (in each case based on the total amount of the phosphorus compounds) of at least one oligophosphorus compound of the formula (I).
- 20 12. Moulding compositions according to any one of the preceding claims, wherein in formula (I) N has an average value of 0.3 to 20.
- 25 13. Moulding compositions according to any one of the preceding claims, which comprise as the monophosphorus compound of the formula (I) tributyl phosphate, tris-(2-chloroethyl) phosphate, tris-(2,3-dibromopropyl) phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, diphenyl cresyl phosphate, diphenyl octyl phosphate, diphenyl 2-ethylcresyl phosphate, tri-(isopropylphenyl) phosphate, halogen-substituted aryl phosphates, methylphosphonic acid dimethyl ester, methylphosphonic acid diphenyl ester, phenylphosphonic acid diethyl ester, triphenylphosphine oxide and/or tricresylphosphine oxide.

14. Moulding compositions according to any one of the preceding claims, which comprise as component D m-phenylene-bis(diphenyl phosphate).

15. Moulding compositions according to any one of the preceding claims, which  
5 comprise as component D a phosphorus compound of the formula (Ia)

10

wherein

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$ , n and N have the meanings described above,

15

$R^5$  and  $R^6$  independently of one another denote  $C_1$ - $C_4$  or halogen,

q represents 0, 1 or 2 and

20

Y denotes  $C_1$ - $C_7$ -alkylidene,  $C_1$ - $C_7$ -alkylene,  $C_5$ - $C_{12}$ -cycloalkylene,  $C_5$ - $C_{12}$ -cycloalkylidene, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- or -CO-.

25

16. Moulding compositions according to any one of the preceding claims, which comprise up to 35 wt.%, based on the total moulding composition, of at least one flameproofing agent which differs from component D.

30

17. Moulding compositions according to any one of the preceding claims, comprising a very finely divided compound of main groups 1 to 5 or sub-groups 1 to 8 of the periodic table with at least one element chosen from the

group consisting of oxygen, sulphur, boron, carbon, phosphorus, nitrogen, hydrogen and silicon.

- 5
18. Moulding compositions according to any one of the preceding claims, which comprise at least one additive from the group consisting of stabilizers, pigments, mould release agents, flow auxiliaries and/or antistatics.
- 10
19. Use of the moulding compositions according to any one of the preceding claims for the production of shaped articles.
20. Shaped articles which can be produced from moulding compositions according to any one of claims 1 to 18.

**Flame-resistant polycarbonate-ABS moulding compositions**

Abstract

Thermoplastic moulding compositions based on polycarbonate and/or polyester-carbonate comprising graft polymer prepared by means of bulk, solution or bulk-suspension polymerization processes and phosphorus compounds of the general formula (I)

! Le A 33 285 - Foreign

- 37 -